

УДК: 678.02

ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ АНИЗОТРОПИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ© 2012 В. В. Бажеряну¹, И. В. Зайченко²¹ОАО «Комсомольское-на-Амуре авиационное производственное объединение им. Ю.А.Гагарина»²ГОУВПО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»

В статье рассматривается проблема влияния неравномерного отверждения, вызванного температурным градиентом по толщине материала, на анизотропию прочностных свойств ПКМ. Изучено влияние катализаторов на отверждение эпоксидного связующего ЭДТ-69Н, применяемого для изготовления многослойных полимерных композиционных материалов (ПКМ). По данным диэлектрической спектроскопии доказано ускоряющее действие выбранных соединений на процесс отверждения эпоксидного связующего ЭДТ-69Н при формовании стеклопластиков. Показана возможность регулирования процесса отверждения при помощи катализаторов для уменьшения влияния температурного градиента на анизотропию прочностных свойств матрицы при изготовлении ПКМ.

Полимерный композиционный материал, авиастроение, катализатор отверждения.

В настоящее время одним из самых распространенных и экономически целесообразным способом изготовления деталей из ПКМ является метод автоклавного формования. При формовании полимерных композиционных деталей в автоклаве реализуется конвективный метод нагрева. Малая теплопроводность композита препятствует созданию равномерного поля температур по сечению изделия и приводит к первоочередному отверждению более нагретых слоев у оснастки. В результате действия температурного градиента возникает анизотропия прочностных свойств матрицы ПКМ по толщине изделия перпендикулярно действию нагрева, снижаются прочностные характеристики, происходит коробление деталей вследствие образования остаточных температурных напряжений [1].

В настоящее время при производстве изделий из ПКМ существуют различные способы уменьшения влияния данных факторов: сборка деталей методом склейки из нескольких заранее изготовленных тонкостенных деталей, применение двухстороннего нагрева при формовании, управление режимами нагрева и временем выдержки детали (ступенчатый нагрев). Однако эти способы имеют недостатки: увеличение времени и трудоемкости

производства, усложнение применяемого оборудования и технологической оснастки.

Неравномерность отверждения композита можно устранить, управляя кинетикой отверждения связующего в различных слоях композита при помощи ингибиторов [2, 3] или катализаторов отверждения. Данный способ не требует специального оборудования и технологической оснастки, не влияет на время и трудоемкость производства изделия.

Целью данной работы является разработка способа регулирования анизотропии прочностных свойств конструкционных стеклопластиков по толщине образца при помощи катализаторов отверждения.

В исследовании были использованы следующие материалы: стеклопластик на основе эпоксидного связующего ЭДТ-69Н и конструкционной стеклоткани Т-10, катализаторы отверждения: диметилбензимиин (ДМБА), 2,4,6-трис (диметил-аминометил) фенол(УП-606/2), 2-метилимидозол, различные аминотриазолы и бензотриазолы.

В качестве основного отвердителя согласно рецептуру композиции ЭДТ-69Н уже входит латентный отвердитель каталитического действия – 4,4'-бис-(N,N-диметилуреидо)-дифенилметан (отвердитель

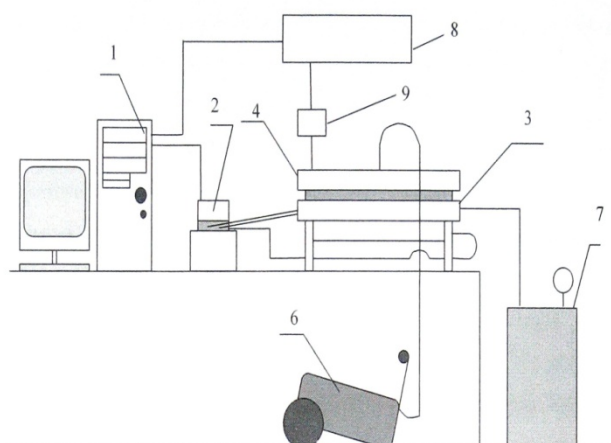
9). Механизм активации соединений подобного типа упрощенно можно представить, как распад отвердителя при определенной температуре на изоцианат и вторичный амин, который далее участвует в процессе как отвердитель каталитического действия [4]. В результате реакции взаимодействия вторичного амина с эпоксидной группой образуется третичный амин, и в дальнейшем реакция протекает по механизму анионной полимеризации, которая больше поддается регулированию, чем катионная. Образующийся третичный амин является основанием Льюиса. Для промотирования дальнейшей реакции для оснований Льюиса необходимо, чтобы образующийся третичный амин имел бы значительный электроотрицательный заряд и был бы соединением, не испытывающим стерических затруднений [5].

Предложенные в данной работе катализаторы являются третичными аминами и сильными основаниями Льюиса, способными ускорять дальнейшую реакцию полимеризации эпоксидной композиции. Экспериментально было установлено, что энергия активации отверждения уменьшается (с увеличением концентрации) в присутствии ДМБА, УП-606/2, 2-метилимидазола, подтверждая их каталитическую способность.

Выбранные для исследования соединения обладают хорошей растворимостью в связующем, что исключает его разбавление и, соответственно, ухудшение реологических характеристик. Благодаря своим каталитическими свойствами и хорошей растворимости, вышеуказанные соединения, могут быть использованы в качестве перспективных катализаторов в технологии получения ПКМ.

Процесс отверждения образца толстостенного изделия из полимерного композиционного материала проводился в лабораторном автоклаве, имеющем аппаратное оформление, представленное на рисунке 1. Отверждение происходило по одноступенчатому технологическому режиму: нагрев до 122 ± 2 °С со скоростью нагрева 2 град/мин в течение часа и

выдержка в течение 4 часов с подачей давления прессования 4 атм.



1 – ПЭВМ; 2 – блок управления терморегуляторами и нагревом; 3 – платформа автоклава; 4 – крышка автоклава; 5 – крышка ТЭНа автоклава;

6 – компрессор для создания давления в автоклаве; 7 – насос для создания вакуума в автоклаве; 8 – мост переменного тока P-5083; 9 – блок управления электрическими датчиками.

Рис. 1. Аппаратное оформление лабораторного автоклава

Для исследования кинетики процесса отверждения использовался метод диэлектрической спектроскопии (рисунок 2).

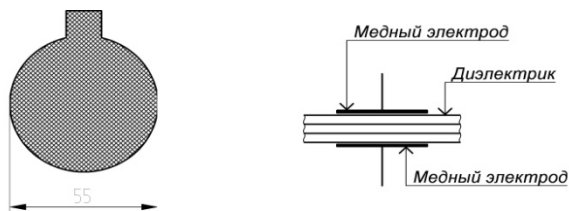


Рис. 2. Блок-схема измерительного комплекса

При помощи измерительного комплекса были получены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени при отверждении в присутствии катализаторов, которые отражают изменение скорости отверждения в получаемых образцах. Достоинством данного метода являются его применимость к любым композиционным материалам, возможность получения информации о глубине превращения в технологическом цикле процесса отверждения, достоверность определения завершения процесса отверждения. Критерием, по которому процесс отверждения связующего считают

законченным, является неизменность во времени диэлектрических характеристик отверждаемого материала. Достижение постоянных значений тангенса угла диэлектрических потерь характеризует глубинные стадии сшивки макромолекул в трехмерную структуру.

В качестве датчиков использовались плоские измерительные ячейки в виде двух металлических пластин круглой формы, между которыми размещался образец (диэлектрик) (рисунок 3).



а – медный электрод; б – схема измерительной ячейки

Рис. 3. Измерительная ячейка

Толстостенный образец формовался из 15 слоев препрега, общее число измерительных ячеек равнялось пяти, сверху и снизу образца располагались термопары. Схема укладки образца в автоклав представлена на рисунке 4. Все слои стеклоткани разделялись на 5 условных слоев: каждый условный слой состоял из 3 слоев стеклоткани. Каждый условный слой вручную пропитывался чистым связующим. Верхние условные слои пропитывался раствором связующего с катализатором.

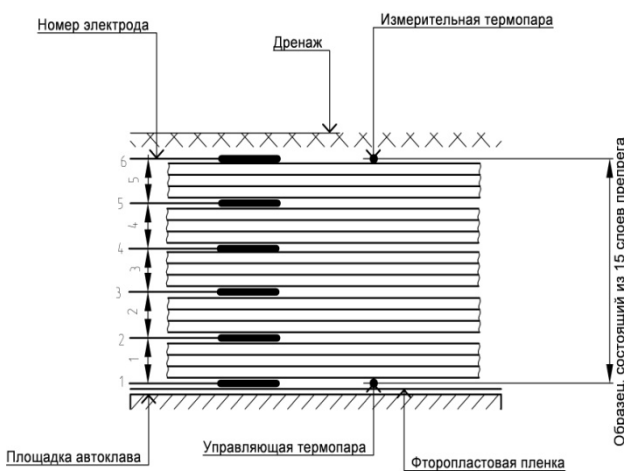


Рис. 4. Схема укладки образца в автоклав

Результаты исследований кинетики отверждения образцов стеклопластика в

присутствии катализаторов при помощи диэлектрической спектрометрии представлены на рисунках 5-7.

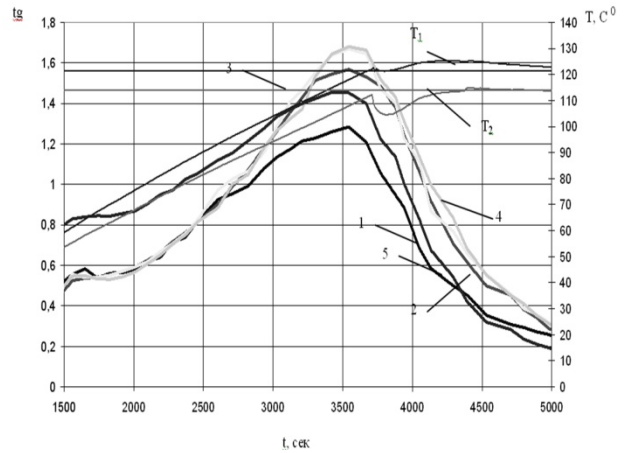


Рис. 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от времени отверждения эпоксидного связующего, содержащего в пятом слое 0,25 % ДМБА

Для чистых образцов без введения кинетических модификаторов температура нижнего слоя со стороны подвода тепла выше температуры верхнего слоя образца в каждый конкретный момент времени. При этом тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) проходит через максимум. В данной точке эпоксидное связующее из жидкого состояния переходит в стеклообразное. В результате разности температур скорости отверждения по слоям различны, что подтверждается смещением максимумов $tg\delta$ по времени в различных слоях [2,3].

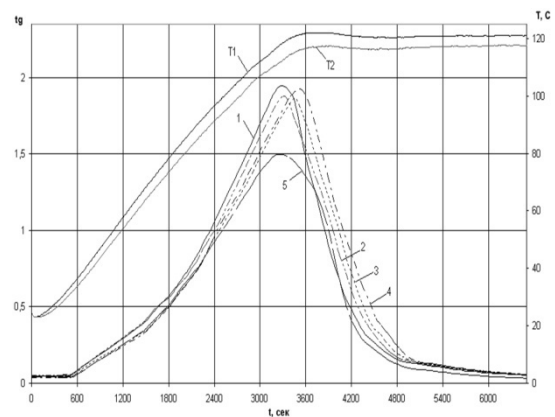


Рис. 6. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от времени отверждения эпоксидного связующего, содержащего в пятом слое 0,35 % УП-606/2

Из графиков на рисунках 5-7 видно,

что процессы отверждения в слоях с чистым связующим протекают медленнее, чем в слоях с добавлением катализатора, введение которого смещает точку гелеобразования на зависимости в область меньших значений времени. Целью работы был подбор таких концентрации катализаторов, при которых разница во времени начала гелеобразования (максимумов на кривой $\text{tg}\delta = f(t)$) первого и последнего отверждаемого слоя препрега будет минимальной. Таким образом, пики на кривой $\text{tg}\delta = f(t)$ для первого и последнего отверждаемого слоя препрега должны совпасть по времени.

На рисунке 5 видно, что в образце с концентрацией 0,25% ДМБА в верхнем условном слое, пики, соответствующие температуре гелеобразования, 1-го и 5-го слоев совпали. Для УП-606/2 такой оптимальной концентрацией стало содержание 0,35 % катализатора (рис.6). Для 2-метилимидазола одинаковая скорость отверждения в 1-ом и в 5-ом слое была установлена для концентрации 0,5 % (рис.7).

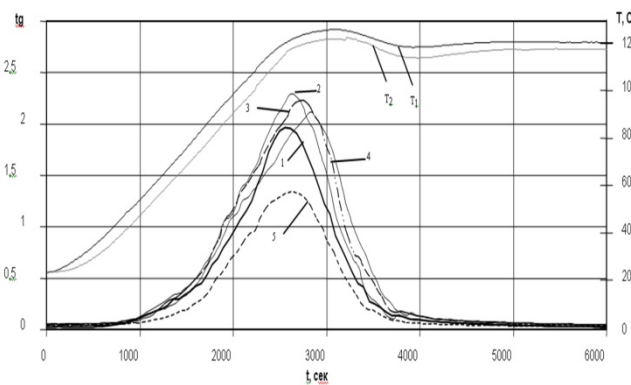


Рис. 7. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от времени отверждения эпоксидного связующего, содержащего в пятом слое 0,5 % 2-метилимидазола

Это подтверждает, что введение диметилбензиламина, УП-606/2 и 2-метилимидазола позволяет, не нарушая технологического процесса, добиться одновременного отверждения связующего по слоям ПКМ.

Анизотропия матрицы в процессе отверждения возникает в связи с различной скоростью отверждения связующего по толщине образца и обусловлена наличием температурного градиента. Поэтому она

может быть оценена путем нахождения отношения прочностей при двустороннем испытании образцов на изгиб. При испытании материала на изгиб часть его подвергается растяжению (армирующий волокнистый наполнитель), а часть - сжатию (эпоксидная матрица). При испытании на изгиб прочность стеклопластика определяется в основном свойствами матрицы, т.е. она несет основную нагрузку. Поэтому изменение прочности при изгибе позволяет оценить влияние температурного градиента на механические свойства матрицы [2,3].

Двухсторонние испытания образцов на статический изгиб по ГОСТ 4648-71 производили с приложением нагрузки с внутренней и наружной стороны по отношению к оснастке (с температурой T_1 и T_2 соответственно) (рис.8-10).

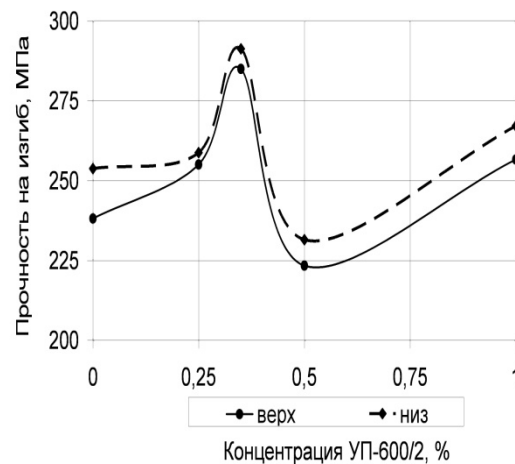


Рис. 8. Зависимость предела прочности при изгибе верха и низа ПКМ от концентрации УП-606/2

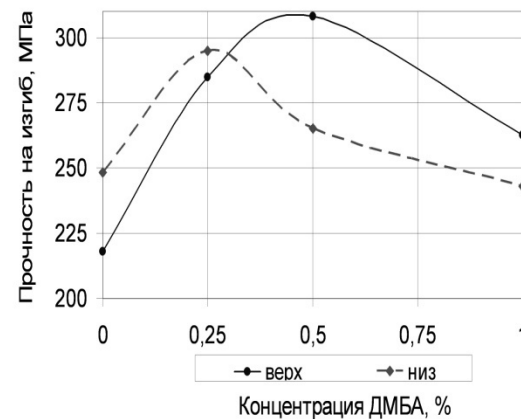


Рис. 9. Зависимость предела прочности при изгибе верха и низа ПКМ от концентрации ДМБА

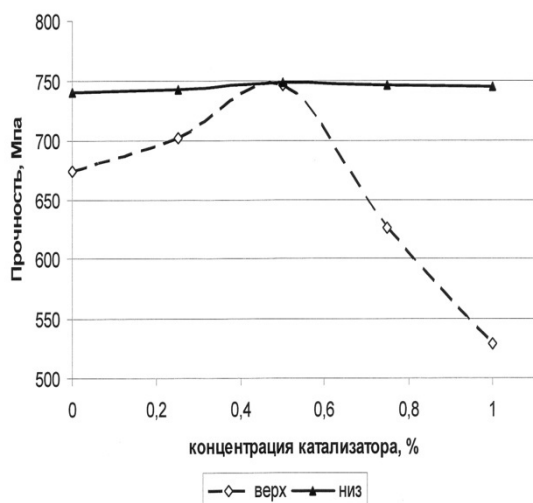


Рис. 10. Зависимость предела прочности при изгибе верха и низа ПКМ от концентрации 2-метилимидазола

Анизотропия прочности оценивалась как отношение значений прочностей на изгиб при разностороннем приложении нагрузки. Чем ближе значение к единице (рис.11), тем в меньшей степени будет выражена анизотропия матрицы, тем изотропнее материал.

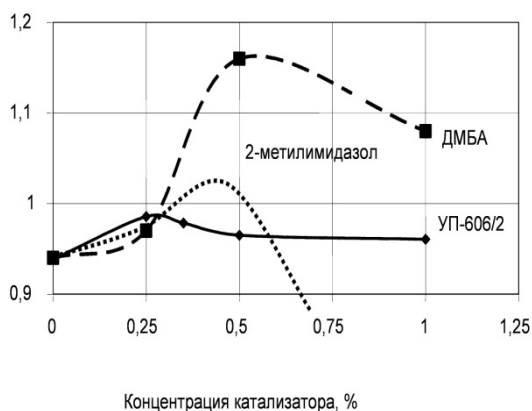


Рис. 11. Зависимость анизотропии прочностных свойств ПКМ от концентрации катализаторов

Результаты испытаний показали, что введение в верхний слой композита 0,25 % диметилбензиламина, 0,35 % УП-606/2 и 0,5 % 2-метилимидазола позволяет снизить анизотропию матрицы и, более того, повысить прочность композита на изгиб в целом. Кроме того, из рис. 11 видно, что оптимальная концентрация катализатора, при которой анизотропия прочности минимальна, составляет 0,3-0,4%, что подтверждается экспериментальными данными.

На основании проведенных исследований установлено, что применение катализаторов позволяет контролировать процесс отверждения эпоксидной композиции ЭДТ-69Н, обеспечивая регулирование скоростей отверждения полимерного композиционного материала. Равномерное отверждение композиционного материала уменьшает негативное влияние температурного градиента при конвективном процессе обогрева в процессе автоклавного формования деталей из ПКМ.

Использование катализаторов отверждения: диметилбензиламина, УП-606/2 и 2-метилимидазола позволяет получать ПКМ с более высокими показателями прочности, уменьшает анизотропию прочностных свойств матрицы, вызванную термическими напряжениями при формообразовании. Снижение анизотропии физико-механических свойств матрицы способствует уменьшению внутренних напряжений в деталях из ПКМ, уменьшает коробление деталей вследствие действия остаточных напряжений.

Следовательно, катализаторы отверждения для регулирования анизотропии деталей из ПКМ можно использовать в технологии автоклавного формования для изготовления деталей из ПКМ.

Библиографический список

- 1 Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие [Текст] /М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.- СПб.: Профессия,2008.-560 с.
- 2 Чужков, М.В. Исследование возникновения неоднородностей в стеклопластиках при отверждении методом диэлектрической спектроскопии [Текст] / М.В. Чужков, В.В. Телеш, В.Н. Войтов // Вестник ГОУВПО «КнАГТУ»: Вып.5. Ч.1- с.172-175.
- 3 Чужков, М.В. Исследование влияния ингибитора на процесс отверждения эпоксидного связующего ЭДТ-69Н [Текст] / М.В. Чужков, В.В. Телеш, В.Н. Войтов //Вестник ГОУВПО «КнАГТУ»: Вып.5. Ч.1- с.176-179.

4 Ли, Х. справочное руководство по эпоксидным смолам [Текст] / Х. Ли, К.М. Невил - Энергия, 1973 – 499 с.

6 Отвердители для эпоксидных смол. Обзорная информация. М.:НИТЭХИМ, 1983 – 38 с.

CURING AGENT FOR REGULATION OF ANISOTROPY MECHANICAL PROPERTIES OF FIBREGLASSES

© 2012 V. V. Bazheryanu¹, I. V. Zaychenko²

¹JSC «Komsomolsk-on-Amur aircraft production association» (JSC «КНААРО»)

²Komsomolsk-on-Amur State Technical University

The article addresses the problem of influence unequal curing caused by the temperature gradient in the thickness of the material anisotropy on the strength properties of PCM. The authors studied the influence of the catalysts for curing epoxy binder EDT-69N to be used for the manufacture of multilayer polymer composite materials (PCM). According to the dielectric spectroscopy proved ac-celerating effect of selected compounds on the curing process of epoxy binder EDT-69N with the forming of fiberglass. The authors show the possibility of regulating the process of curing with the aid of catalysts to reduce the influence of temperature gradient on the anisotropy of strength properties of the matrix in the manufacture of PCM.

Polymer composite material, aircraft industry, curing agent

Информация об авторах

Бажеряну Виктория Васильевна, инженер-технолог по полимерным композиционным материалам в технологическом бюро неметаллов в отделе главного металлурга, «ОАО «Комсомольское-на-Амуре авиационное производственное объединение им. Ю.А.Гагарина». Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет. E-mail: bazheryanu@mail.ru. Область научных интересов: полимерные композиционные материалы в авиастроении, фибергласс.

Зайченко Илья Владимирович, кандидат технических наук, доцент, Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет. E-mail: zaychenko@inbox.ru. Область интересов: автоматизация процессов производства композиционных материалов

Bazheryanu Victoriya Vasylyevna, engineer of (polymer composite material) PCM, JSC «Komsomolsk-on-Amur aircraft production association» (JSC «КНААРО»). E-mail: bazheryanu@mail.ru. Area of research: polymer composite material in aircraft industry, fiberglass.

Zaychenko Ilya Vladimirovich, candidate of technician science, associate professor, Komsomolsk-on-Amur State Technical University. E-mail: zaychenko@inbox.ru. Area of research: automation of the production processes of composite materials.